

THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

Patent number: JP59207921
Publication date: 1984-11-26
Inventor: YAMAJI KENICHI
Applicant: DAINIPPON INK & CHEMICALS
Classification:
- **International:** C08G59/42; C08G59/68; C08L51/06; C08L81/02
- **European:**
Application number: JP19830082817 19830513
Priority number(s): JP19830082817 19830513

Report a data error here

Abstract of JP59207921

PURPOSE:The titled composition that is prepared by melt-mixing specific amounts of a polyphenylene sulfide resin, a specific alpha-olefin copolymer and an epoxy resin, thus showing high impact strength and flexibility. **CONSTITUTION:**(A) 99-30pts.wt. of polyphenylene sulfide, preferably a product from sodium sulfide and p-dichlorobenzene in an amide or sulfone solvent, (B) 1-70pts.wt., preferably 5-60pts.wt. of an alpha-olefin copolymer which is obtained by grafting less than 10wt%, preferably 0.1-5.0wt% of an unsaturated carboxylic acid, its anhydride or its derivative and (C) 0.1-20, preferably 0.5-15pts.wt. per 100pts.wt. of the total amount of components A and B, of an epoxy resin are mixed and melted to give the objective composition.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—207921

⑤ Int. Cl.³
C 08 G 59/68
59/42
C 08 L 51/06
81/02

識別記号

庁内整理番号
6958—4 J
6958—4 J
7167—4 J
7342—4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)11月26日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 熱可塑性樹脂組成物

⑯ 特 願 昭58—82817
⑰ 出 願 昭58(1983)5月13日
⑱ 発 明 者 山路憲一

大和郡山市陣田町476—81
⑲ 出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号
⑳ 代 理 人 弁理士 高橋勝利

明 細 書

1. 発明の名称

熱可塑性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(A) ポリフェニレンスルフィド樹脂95～30重量部、
(B) 不飽和カルボン酸又はその無水物、あるいはそれらの誘導体を10重量%以下グラフト共重合した α -オレフィン共重合体5～70重量部および

(C) エポキシ樹脂0.1～20重量部 ((A) と (B) との合計100重量部に対し) からなる熱可塑性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物に関するものである。さらに詳しくは、ポリフェニレンスルフィド樹脂にソフトセグメントとして特定の α -オレフィン共重合体および第三成分としてエポキシ樹脂を熔融混合してなる耐衝撃性、柔軟性などの特性にかかる特性が改善されたポリフェニレンスルフィド樹脂組成物に関するものである。

ポリフェニレンスルフィド樹脂 (以下、PPSと称す) は耐熱性、耐薬品性、難燃性に優れたエンジニアリングプラスチックとして種々の用途に使用されている。

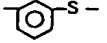
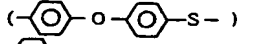
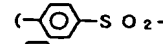
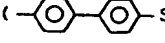
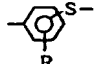
しかしながら、PPSは伸びが少なく、且つ脆弱であるため実用的に満足されたものがなく、一般にガラス繊維等で補強して用いられているが、未だ十分でない。

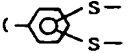
本発明者等は鋭意研究の結果、PPSに特定の α -オレフィン共重合体およびエポキシ樹脂を熔融混合することによりPPSの最大の欠点である脆弱性が大巾に改善され、又、PPSのみでは従来押出し成形が困難であったのが熔融粘弾性の増大に伴って異形押出し、電線被覆、ブロー成形が可能となり、更に著しく向上した柔軟性を有することから塗装、接着、超音波溶着、切削、エンボス加工等の2次加工分野に幅広い適用が可能となることを見出し、本発明に至った。

即ち、本発明は (A) PPS95～30重量部、(B) 不飽和カルボン酸、又はその無水物、あるいはそれらの誘導体を10重量%以下グラフト共重合した α -オレフィン共重合体5～70重量部および (C) エポキシ樹脂0.1～20重量部 ((A) と (B) との合計100重量部に対し) からなるPPS組成物に関するものである。

本発明に使用するPPSは一般式 $\text{—}\bigcirc\text{—S—}$ で示される構成単位を90モル%以上含むものが好ましく、その量が90モル%未満のものは物性が劣る。このポリマーの重合法としては、p-ジクロロベンゼンを溶媒と炭酸ソーダの

存在下で重合させる方法、塩性溶媒中で硫化ナトリウムあるいは水酸化ナトリウムと水酸化ナトリウム又は硫化水素と水酸化ナトリウムの存在下で重合させる方法、p-クロルチオフェノールの自己縮合などがあげられるが、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミドなどのアミド系溶媒やスルホラン等のスルホン系溶媒中で硫化ナトリウムとp-ジクロルベンゼンを反応させる方法が適当である。この際に重合度を調節するためにカルボン酸やスルホン酸のアルカリ金属塩を添加したり、水酸化アルカリを添加することは好ましい方法である。共重合成分として10モル%

未橋であればメタ結合 ()、エーテル結合 ()、スルホン結合 ()、ビフェニル結合 ()、置換フェニルスルフィド結合 ()、ここでRはア

ルキル、ニトロ、フェニル、アルキシ基を示す)、3官能フェニルスルフィド結合 () などを含んでいる。ポリマーの結晶性に大きく影響しない範囲でかまわないが好ましくは共重合成分は5モル%以下がよい。特に3官能性以上のフェニル、ビフェニル、ナフチルスルフィド結合などを共重合に選ぶ場合は3モル%以下がよい。

1種以上の他の共重合性単量体が共重合されているものでよい。

このα-オレフィン幹ポリマーにグラフト共重合する不飽和カルボン酸またはその無水物、あるいはそれらの誘導体としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、メチルマレイン酸、3, 6-エンドメチレン-デルタ-4-テトラヒドロフタル酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、シトラコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水メチルマレイン酸、3, 6-エンドメチレン-デルタ-4-テトラヒドロフタル酸無水物、2-メチル-3, 6-エンドメチレン-デルタ-4-テトラヒドロフタル酸無水物、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、C₁ ~ C₂₀ のアルキルシアノアクリレート等の誘導体が挙げられる。かかるグラフト成分の量は10重量%以下であるが、好ましくは0.1~5.0重量%である。

幹となるα-オレフィンのポリマーに不飽和カルボン酸またはその無水物、あるいはそれらの誘導体をグラフトする重合反応は、溶液状態、懸濁状態、スラリー状態または熔融状態で公知の手段によって行うことができる。例えば、トルエンやヘキサンのような溶媒にエチレン系共重合体を溶解した溶液に不飽和カルボン酸(無水物)と有機パーオ

又、本発明においては特開昭50-84698号、特開昭51-14495号により公知である架橋度の低い高分子量PPSも好適に使用できる。これら酸化架橋工程を省略した着色の少ない、所謂架橋度の低いPPSを用いても広範囲での着色が可能であり、成形材料としての用途が拡大する。

これらの架橋度の低い高分子量PPSのうち、特にASTM D-1238による315.5℃、5000g荷重下におけるメルトフローレートが120g/10分以下で、かつ架橋速度が1.0以下、好ましくは0.8以下のものが好適である。尚、架橋速度は次式で示されるものである。

$$r = \log \alpha / \beta$$

但し、r: 架橋速度

α: 初期のメルトフローレート (ASTM D-1238、315.5℃、5000g荷重)

β: 300℃/40分、空气中で加熱処理後のメルトフローレート (ASTM D-1238、315.5℃、5000g荷重)

本発明に用いられる(B) α-オレフィン共重合体の幹ポリマーとしては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、イソブテン、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1等の重合体あるいはこれらの共重合体で、更に

キサイドを添加し加熱攪拌下でグラフト重合させた後、脱溶媒ないし是非溶媒との接触によりグラフト重合して共重合体を得るか、あるいはα-オレフィンのポリマー、不飽和カルボン酸(無水物)及び有機パーオキシドの配合物を押出機、混練機等を用いて加熱熔融混練下にグラフト重合して共重合体を得る方法がとられる。

不飽和カルボン酸またはその無水物、あるいはそれらの誘導体を共重合したα-オレフィン共重合体(以下、単にα-オレフィン共重合体と略す)の配合量はPPSとの合計100重量部中5~70重量部が適当であり、5重量部より少ないと耐衝撃改良効果が殆どなく、一方70重量部より多くなるとPPSの優れた諸特性が発揮されない。

また、本発明ではPPSとα-オレフィン共重合体とにエポキシ樹脂を併用することにより、ポリマーブレンド物の相溶性、耐衝撃性、熱安定性がさらに向上する。

本発明に使用するエポキシ樹脂としてはエポキシ基を1個あるいは2個以上含むものであり、液体または固体状のものが使用できる。例えばビスフェノールA、レゾルシノール、ハイドロキノン、ピロカテコール、ビスフェノールF、サリゲニン、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン、ビスフェノールS、トリヒドロキシジフェニルジメチルメタン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、1, 5-ジ

ヒドロキシナフタレン、カシューフェノール、2,2,5,5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサンなどのビスフェノールのグリシジルエーテル、ビスフェノールの代りにハロゲン化ビスフェノール、ブタンジオールのジグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル系、フタル酸グリシジルエステル等のグリシジルエステル系、N-グリシジリアニリン等のグリシジリアミン系等々のグリシジルエポキシ樹脂、エポキシ化ポリオレフィン、エポキシ化大豆油等の線状系及びビニルシクロヘキサジエンオキサイド、ジシクロペンタジエン^ジオキサイド等の環状系の非グリシジルエポキシ樹脂が例示される。

又、エポキシ樹脂としてノボラック型エポキシ樹脂も使用できる。ノボラック型エポキシ樹脂は、エポキシ基を2個以上含有し、通常ノボラック型フェノール樹脂にエピクロロヒドリンを反応させて得られるものである。かかるノボラック型フェノール樹脂はフェノール類とホルムアルデヒドとの縮合反応により得られる。この原料のフェノール類としては特に制限はないがフェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、ビスフェノールA、レゾルシノール、p-ターシャリーブチルフェノール、ビスフェノールF、ビスフェノールSおよびこれらの混合物が特に好適に用いられる。更に、ポリ-p-ビニルフェノール

のエポキシ化物もエポキシ樹脂として用いることができる。尚、エポキシ樹脂はハロゲン、水酸基等を有していてもよく、単独又は2種以上の混合物として使用してもよい。

エポキシ樹脂の添加量は(A)PPSと(B)α-オレフィン共重合体との合計100重量部に対し0.1~20重量部であり、好ましくは0.5~15重量部である。エポキシ樹脂の添加量が20重量部を越えると機械的特性が失われたり、添加するエポキシ樹脂によっては成形品表面へのブリードや組成物の溶融流動安定性を著しく低下させたりするので好ましくない。又、エポキシ樹脂を添加しないと、相溶性が悪く、強度も低い組成物となる。

本発明の組成物にはその50重量%以下の割合で、テフロン樹脂、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリサルホン、ポリアグリルサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、スチレン系樹脂等の各種樹脂や、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アクリル共重合体、共役二重結合を接とするゴムおよびゴム質共重合体を添加することができる。

さらに、本発明の組成物には、ガラス繊維、チタン酸カリ繊維、金属繊維、セラミック繊維、炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸

バリウム、酸化鉄、黒鉛、カーボンブラック、雲母、アスベスト、セラミック、金属フレーク、ガラス・ビーズまたはガラス・パウダーなどの強化充填剤をはじめ、結晶核剤、顔料、染料、可塑剤、離型剤、滑剤、耐熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、発泡剤、離燃剤、カップリング剤等を併用してもよい。

特に、耐熱性、機械的強度、寸法精度を高めるためには、ガラス繊維の添加が好ましい。その添加量は全組成物中に5~70重量%、好ましくは10~50重量%である。尚、本添加量は他の上記充填剤についても同様である。

本発明組成物の製造は種々の公知の方法で可能である。例えば、原料を予めタンブラー又はヘンシェルミキサーのような混合機で均一に混合した後、一軸又は二軸の押出機等に供給して溶融混練し、ペレットとして製造される。

次に、本発明を参考例、実施例および比較例により具体的に説明するが、以下において「部」および「%」は特に断りのない限り、すべて「重量部」及び「重量%」を意味するものとする。

参考例1

エチレン・ブテン-1共重合体(三井石油化学工業製、タフマー[®] A-4085) 100部、1,3-ビス(1-ブチルパーオキシ・イソプロピル)ベンゼン(化研ヌーリー製、

パーカドックス[®] 14-40) 0.1部及び無水マレイン酸0.5部をヘンシェルミキサーで混合した後、スクリーン径50μφ、完全噛み合い型の二軸押出機を用い230℃で溶融重合させ、ペレット化して無水マレイン酸グラフトエチレン・ブテン-1共重合体(A)を得た。

このペレットの一部を粉砕し、ソックスレー抽出器を用いアセトンにて未反応無水マレイン酸を抽出した。未反応物を除いた共重合体をシクロヘキサンに溶解し、1/10Nアルコール性KOH溶液で滴定し酸価を測定したところ酸価は5.2であり、無水マレイン酸に換算すると0.45%の無水マレイン酸がグラフトしていることが判明した。

参考例2

エチレン・ブテン-1共重合体(タフマー[®] A-4085) 100部をトルエン400部に80℃にて加熱攪拌下溶解後、無水マレイン酸5部を添加し溶解した。次いで内容物を110℃で還流温した後、三級ブチルパーオキシベンゾエート(日本油脂、パーブチルZ) 0.15部/トルエン20部の溶液を1時間かけて滴下し、110℃で10時間重合を行った。得られたグラフト重合体溶液をトルエンで5%濃度に希釈した後、同等量以上の45~55℃のメタノール中に少量ずつ添加しグラフト重合体(B)を析出させ、洗浄、乾燥した。

酸価の測定により無水マレイン酸は4.7%グラフトしていることが判明した。

参考例3

参考例2に於て、無水マレイン酸5部の代わりに無水マレイン酸1部及びアクリル酸ブチル4部を用いて同様にグラフト重合を行った。得られたアクリル酸ブチル/無水マレイン酸グラフトエチレン・ブテン-1共重合体(C)は酸価の測定により0.95%の無水マレイン酸がグラフトしていることが判明した。

参考例4

エチレン-プロピレン共重合体(タフマー® P-0280) 100部、1,3-ビス(ヒープチルパーオキシ・イソプロピル)ベンゼン(パーカドックス® 14-40) 0.1部及び3-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物2部をヘンシェルミキサーで混合した後、230℃で二軸押出機により熔融重合させペレット化してグラフト重合体(D)を得た。

実施例1~6および比較例1

攪拌機付の5ℓオートクレーブにN-メチルピロリドン1993gと硫化ナトリウム2・7水塩537g(4.1モル)、水酸化ナトリウム1.6g(0.04モル)および安息香酸ナトリウム144g(1.0モル)とを仕込み、窒素雰

囲気下に200℃まで約2時間かけて攪拌しながら徐々に昇温させて102mlの水を留出させた。

次いで、反応系を150℃に冷却したのちp-ジクロルベンゼン603g(4.1モル)と1,2,4-トリクロルベンゼン1.8g(0.01モル)およびN-メチルピロリドン310gを加え、230℃で2時間、さらに260℃で3時間反応させたが、この間、重合反応終了時の内圧は9.0kg/cm²であった。

しかるのち、オートクレーブを冷却して内容物を蒸別し、次いでケーキを熱水で3回洗浄し、さらにアセトンで2回洗浄してから120℃で乾燥せしめて、394gの淡灰褐色をした粒状のPPSを得た(収率=89%)。

ここに得られたPPSは固有粘度(η)0.34、架橋速度0.45、メルトフローレート55g/10分であった。なお、PPSの固有粘度(η)は0.4g/100mlなるポリマー溶液濃度において、α-クロルナフタレン中、206℃(400'P)で測定し、次式

$$[\eta] = \frac{\eta_{\text{sp}} / \text{相対粘度値}}{\text{ポリマー濃度}}$$

により算出されたものである。尚、架橋速度、メルトフローレートはASTM D-1238に準じて測定した。

得られたPPSと参考例で得たα-オレフィン共重合体

と表-1に示すエポキシ樹脂をタンブラーにて均一に混合したのち300℃にシリンダー温度を加熱した40φmmベント式押出機に供給、混練し、ストランド状に引出し冷却切断しペレットとした。このペレットを3オンス射出成形機を用いシリンダー温度;290℃、金型温度;50℃、射出圧力;1000kg/cm²、射出スピード;中途にて各種のテストピースを作成した。この組成と試験結果を表-1に示す。表-1の結果から明らかなように、本発明組成物は極めて高い耐衝撃性、柔軟性を示すのに対し、α-オレフィン共重合体を含まない比較例は耐衝撃性が極めて低い欠点を有している。

実施例7~9および比較例2

特開昭50-84698号に開示された公知の方法で得られた固有粘度(η)0.3、架橋速度0.6、メルトフローレート70g/10分であるPPSを用い実施例1~6と同様にしてペレットを得た。その結果を表-2に示す。

表-2の結果から明らかなように、本発明組成物は極めて高い耐衝撃性を示すのに対し、α-オレフィン共重合体を含まない比較例は耐衝撃性が極めて低い欠点を有している。

実施例10~11および比較例3~4

フィリップスベトロリアム社製ライトン® P-4を用いて

実施例1~6と同様に実施したが、ガラス繊維をその際配合した。この結果を表-3に示す。表-3の結果から明らかなように本発明組成物は高い耐衝撃性を示す。尚、ライトン® P-4はメルトフローレート75g/10分、架橋速度1.3である。

表 1

例	PPS	α -オレフィン 共重合体	エポキシ樹脂 1)	衝撃強度 2) $\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}$		曲げ強度 3) kg/cm^2	曲げ弾性率 3) kg/cm^2	曲げ最大ひずみ 4) (%)	HDT 5) ($^{\circ}\text{C}$)
				ノッチ付	ノッチ無				
実施例 1	70	(A) 30	2	6	80	550	1.5×10^4	破断せず	105
" 2	50	(A) 50	2	15	破断せず	400	1.2×10^4	"	95
" 3	30	(A) 70	2	20	破断せず	300	0.9×10^4	"	78
" 4	70	(B) 30	2	5	75	480	1.5×10^4	"	105
" 5	70	(C) 30	2	5	80	450	1.5×10^4	"	105
" 6	70	(D) 30	2	4	65	500	1.6×10^4	"	105
比較例 1	100	0	0	2	30	1100	3×10^4	38	120

(注) 1) エピクロン3050 (ビスフェノールA型エポキシ樹脂、大日本インキ化学株式会社)

2) ASTM D-256に準じる。

3) ASTM D-790 "

4) ASTM D-790 "

5) 熱変形温度、ASTM D-648 ($18.6 \text{ kg}/\text{cm}^2$)

表 2

例	PPS	α -オレフィン 共重合体	エポキシ樹脂 1)	衝撃強度 2) $\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}$		曲げ強度 3) kg/cm^2	曲げ弾性率 3) kg/cm^2	曲げ最大ひずみ 4) (%)	HDT 5) ($^{\circ}\text{C}$)
				ノッチ付	ノッチ無				
実施例 7	70	(A) 30	2	10	100	540	1.5×10^4	破断せず	105
実施例 8	50	(A) 50	2	20	破断せず	350	1.2×10^4	"	95
実施例 9	30	(A) 70	2	25	"	280	0.9×10^4	"	76
比較例 2	100	0	0	2	35	1000	3.2×10^4	38	120

(注) 1) ~ 5) は表-1と同じ。

表 - 3

例	PPS	α -オレフィン 共重合体	1) エポキシ樹脂	6) ガラス繊維	衝撃強度 2) $\text{kg} \cdot \text{cm} / \text{cm}$		曲げ強度 3) kg / cm^2	曲げ弾性率 3) kg / cm^2	曲げ最大ひずみ 4) (%)	HDT 5) ($^{\circ}\text{C}$)
					ノッチ付	ノッチ無				
実施例10	70	(A) 30	2	0	5	20	530	1.5×10^4	77	105
" 11	42	(A) 18	1.2	40	14	90	1700	6×10^4	38	230
比較例3	100	0	0	0	2	11	980	4×10^4	15	135
" 4	60	0	0	40	9	65	2300	14×10^4	8	265

(注) 1) ~ 5) は表-1 と同じ。

6) グラスロン03-MA-497 (旭ファイバーグラス製)

手続補正書(自発)

昭和59年 8月13日

特許庁長官 志賀 学 殿

1. 事件の表示

昭和58年特許願第82817号

2. 発明の名称

熱可塑性樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒174 東京都板橋区坂下三丁目3番58号

(288) 大日本インキ化学工業株式会社

代表者 川 村 茂 邦

4. 代理人

〒103 東京都中央区日本橋三丁目7番20号

大日本インキ化学工業株式会社内

電話 東京(03) 272-4511 (大代表)

(8876) 弁理士 高 橋 勝利

5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄及び

発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書の特許請求の範囲を別紙の如く訂正する

(2) 同書第2頁第6~8行の

「改善され、-----異形押し、」を

「改善され、即ちPPS単独の引張伸びが約2%程度であるのに対して容易に10%以上の引張伸びがもたらされ、又、PPSのみでは従来押し成形が困難であったのが溶融粘弾性の増大に伴って異形押し、」に訂正する。

(3) 同書第2頁第13行の

「95~30重量部」を「99~30重量部」に訂正する。

(4) 同書第2頁第16行の

「5~70重量部」を「1~70重量部」に訂正する。

(5) 同書第4頁第4行の

「所謂架橋度の低いPPSを用いても」を「PPSを用いると」に訂正する。

(6) 同書第4頁第12行の

「 $r = \log \alpha / \beta$ 」を「 $r = \log (\alpha / \beta)$ 」に訂正する。

(7) 同書第6頁第10行の

「5~70重量部が適当であり、5重量部」を「1~70重量部、好ましくは5~60重量部で

特許請求の範囲

あり、1重量部」に訂正する。

(8) 同書第8頁第13～14行の

「ポリカーボネート、ポリサルホン」を

「ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルテンベン、ポリブテン、ポリアリレート、オキシベンゾイルポリエステル、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリ

サルホン」に訂正する。

(9) 同書第8頁第21行の

「セラミック繊維、炭酸カルシウム」を

「セラミック繊維、炭素繊維、アラミド繊維、ロックウール、炭酸カルシウム」に訂正する。

「(A) ポリフェニレンスルフィド樹脂 9.9 ～ 30 重量部、

(B) 不飽和カルボン酸又はその無水物、あるいはそれらの誘導体を10重量%以下グラフト共重合した α -オレフィン共重合体 1 ～ 70 重量部および

(C) エポキシ樹脂 0.1 ～ 20 重量部 ((A) と (B) との合計 100 重量部に対し) からなる熱可塑性樹脂組成物。」

(以 上)